

15 F 13
(12 A 25)

特許公報

特許庁

特許出願公告

昭 40-22050

公告 昭 40. 9.30

(全3頁)

薄片状一酸化けい素の製造方法

特 願 昭 37-26208
出 願 日 昭 37. 6.22
発明者 北村昌章
西宮市甲子園口2の65
出 願 人 大阪チタニウム製造株式会社
尼崎市東浜町1
代 表 者 中川路貞治
代 理 人 弁理士 押田良磨 外1名

図面の簡単な説明

図は本発明に基く製造装置例の説明図である。

発明の詳細な説明

一酸化けい素を固体状で得る方法は従来の文献に種々発表されているが、その中で最も能率がよいと考えられる方法はけい素の粉末と石英の粉末とを混捏、成型して適当なルツボに入れ真空中で1300°Cに昇温し、発生する一酸化けい素の気体を冷却された壁面に凝縮することである。しかしながらこのようにしてえられた一酸化けい素の品質は余り良品位なものでなく、これを使用目的に応じて再蒸発せしめると多量の未蒸発成分が残留する欠点がある。また一般に蒸着によつて固体を蒸着板上に集めて取出すとき往々にして生成物が蒸着板に固着しそれの剝離がきわめて困難となり、かつバッヂ式となつて生産性の悪いことはよく経験することである。本発明者はこの現象を観察した結果、蒸着板に蒸着した一酸化けい素が自然に剝離する原理を発見し、これを利用して一酸化けい素を厄介な剝離作用を行うことなしに取出す方法を見出した。蒸着は目的蒸着物を揮発せしめる高温部とそれを蒸着せしめる低温部よりなる。揮発せる物質が蒸着部において温度降下のため固体として析出したとき凝縮熱を放出するから、蒸着板はその凝縮熱をすみやかに除去する必要がある。今もし蒸着板が硝子、石英、アルミナのごとき熱伝導度の悪い物質より構成されているときは、凝縮熱はすみやかに除去されず蒸着板と蒸着物質はその境界面ではほぼ同じ傾斜の温度分布を示し、さらに蒸着物質と蒸着板とがほぼ同じ膨張係数を有している場合は蒸着物質は蒸着板に固く付着した状態で冷却されることになり、かかる状態の蒸着物質を蒸着板より剝離することはすこぶる困難である。ところが蒸着板が金属板のごとき熱伝導の良い物質より構成せられる場合

は、蒸着板に到達した後の凝縮熱はすみやかに除去される。そして蒸着物質の熱伝導が悪い場合は両者の境界面では急激な温度分布の差が生ずるのである。もしこの場合蒸着板の熱膨張係数が大なる場合は、蒸着物質がある厚さに生成したとき、蒸着表面層の温度は順次高くなるのに対し、蒸着板との境界面に接した部分は当初蒸着がはじまつた時期には相当温度が上昇するが、その後蒸着が進行して膜厚さが増大するにしたがい冷却効果が効いてくるために、蒸着物質の新旧両面間の温度差は次第に増大する。一方また境界面での基質と一酸化けい素の両者の熱膨張係数の差による境界面での歪力も増大する。その結果蒸着物質の蒸着板との境界面における全体としての歪力は順次増大し、遂には蒸着物質の蒸着板への密着力を越えるに至り、剝離作用が起る。この現象を利用すれば、冷却蒸着条件の調節により、剝離がはじまるときの一酸化けい素蒸着層の厚さの調節も可能となる。

ここでこの発明の特徴を明瞭にするために、通常の一酸化けい素は硝子板表面に蒸着メッキした鏡面用アルミニウム薄膜などの表面に摩耗防止用の保護膜として、あるいはまた薄膜コンデンサーや蒸着絶縁薄膜として電子部品に使用され、その厚みは1ミクロン以下で通常数千オングストロームである。実用上最も厚く使用される場合は、蒸着抵抗保護被膜としてであるが、この場合でも数ミクロン程度である。実用上これ以上の厚みに使用されないのは、蒸着薄膜の厚みが数ミクロン以上になると薄膜の亀裂、剝離を生じ易くなるからである。この原因は、本発明がその現象を積極的に利用しようとするところの、前述のごとき薄膜の最初に蒸着した基質との境界面に蒸着が進行して膜の厚みが増大するにしたがい、歪力が発生するためである。発明者はこの現象の本質を積極的に一酸化けい素の製造法に利用せんとするもので、したがつて蒸着板は熱伝導率がよくて、常にその蒸着物質との境界面を希望する温度に冷却するよう調節できるものでなければならない。そしてまた剝離、脱着した物そのものが製品として安定した取扱い可能であるために厚みは少くとも、実施例でも説明しているごとく1mm程度以上のものである。

しかしながら以上のごとく蒸着板として熱伝導のよい熱膨張係数の大なる金属を用いた場合、この蒸着板が余りにも低温に調節されていると一酸化けい素は熱力学的に不安定な物質であるために、そこに蒸着した一酸化けい素の固体の粒子は非常に細いものになる。

一般に固体粒子の大きさが小さい物質程、不安定で空気中で酸化しやすい事実は周知の事柄である。一酸化けい素の場合は蒸着板が450°C以下になつていると、そこに蒸着せる一酸化けい素の粒子は細かく、これを空気中に取り出したとき酸化して二酸化けい素に変化してしまう。

このような一酸化けい素を用いて所要目的に応じて蒸発せしめると、二酸化けい素は一酸化けい素よりも蒸気圧が著しく小さいために、上記したように蒸発残渣が多量に残在するのである。だからといって余り蒸着温度が高すぎると一酸化けい素が蒸着するときに、再びけい素と二酸化けい素に分解し褐色の粉末として得られ黒色物質は得られない。この最高温度は1000°Cであるということも周知の事柄である。しかしながら蒸着部の温度が1000°C以下であると黒色の一酸化けい素を得ることができるのであるが、950°C～1000°Cの間であるとここに蒸着した一酸化けい素は蒸着速度が小さく蒸発残渣も多いことを発明者は発見した。450°C～950°Cの間に蒸着した一酸化けい素は所要目的に応じて蒸発せるとほとんど完全(98～99.8%)に蒸発することが判明した。

次に本発明の方法を実施するための一装置例を図について説明する。反応管1は一酸化けい素の耐食性および耐熱性を考慮して石英管により構成される。原料の装入は盲蓋2の開閉をもつて行う、反応管は途中でT型に枝管を接続させ、その下方に向つた管3の途中に受台4を設け、その上に金属製蒸着管5を設置する。上方に向つた管6の上部に覗き窓7を設け蒸着部の情況観察の便を計る。下方の管3の途中から枝管8が出ており真空ポンプに接続される。管3の最下部は凝縮剝離せる一酸化けい素を集め貯へておく罐9を接着する。

反応管1の内部に原料10を送入して電熱ヒーター11にて1300°C～1400°Cに昇温する。電熱ヒーター12は一酸化けい素の蒸気が途中で凝縮しない目的のために設けるのであり、電熱ヒーター13は蒸着部の温度を調節するための加熱管である。本装置により原料10を蒸発せしめるときは、ヒーター12・13の加熱により途中で凝縮することなく蒸着部にて冷却析出することができる。もし蒸着部5を熱伝導の悪い熱膨張係数が一酸化けい素とはほぼ同一の材質、たとえば石英よりなるときは蒸着管5の内面に固く凝縮するが、蒸着管5に熱伝導が良く、熱膨張係数が一酸化けい素と相当異なる材質、たとえばステンレスまたは銅板のごときものを使用するときは、一旦は蒸着するが蒸着物質が次第に肉厚になるにつれて自然に剥離し、下部の罐9内に落下する。そしてこのような剥離は繰返し連続的に行われるのである。

本方法による利点の第1は、一酸化けい素のごとく、もし蒸着物質の性質が温度によつて変化し易いような場合蒸着管を熱伝導の悪い材質で実施するときは蒸着物質は、次第に肉厚になるので蒸着過程の初期に蒸着せる部分と後期になつて肉厚になつてから蒸着した部分とではおののその表面温度が異つて後者の方が高くなつてくるので性質の異なる不均一な蒸着物質になる。しかるに本発明のごとく熱伝導のよい材質にて蒸着板を構成しこれを所定温度に調節しておくときは蒸着物質が薄片の状態で自然に剝がれる故、常に新しい蒸着面が現われ蒸着物質の凝縮条件は常に同一となり均一な物質を得ることができる。第2に前者の場合は次第に蒸着物質が肉厚になつてると蒸着管は蒸着物質で閉塞され、遂には蒸着の継続が不能となり装置の解体の止むなきにいたる。しかるに本発明の場合は蒸着管は常に新しい蒸着面を露出するから蒸着物質により蒸着管が閉塞する事態は起らない。したがつて反応管1と盲蓋2間および罐9の前部に適当なバルブを用意し、数個の予備原料室および製品予備罐を設備すれば永久的に連続稼動が可能になる。

実施例

石英製の反応管1内にけい素の粉末と石英の粉末の混合物をタブレットに成型して装入する。系内を真空中にして外部より電気加熱で1300°Cに加熱すると、両者が反応して一酸化けい素の気体が揮発する。ヒーター12により一酸化けい素が凝縮しないように1100°C以上に保温し、蒸着管部は外部よりヒーター13により蒸着管が450°C～950°Cになるよう加熱調節しておくと、蒸着管5の部分で一酸化けい素は固体となつて析出する。蒸着管5に石英管を用いた場合は次第に肉厚になつて行くのが上部の覗き窓7より観察され、蒸着管部の内径は次第に小さくなつていくのが判明する。一方蒸着管にステンレス管を用いた場合はやはり次第に一酸化けい素が蒸着するが肉厚1mm程度になると自然に剝離して落下する。ステンレス管の代りに銅管を用いた場合は肉厚0.5mm程度になると自然に剝離して落下した。このようにしてえられた一酸化けい素は99.8%蒸発し極くわずかの白色残渣が認められる程度で均一な薄片状一酸化けい素を連続的に製造できた。

特許請求の範囲

1 本文に詳記するように、一酸化けい素の気体を含む系より一酸化けい素の固体を凝縮しうる方法において、一酸化けい素の固体より熱伝導のよい、また一酸化けい素の固体より熱膨張係数の大きな金属材質、すなわちステンレス鋼、鉄、銅などのごとき金属材質にて構成した蒸着管を使用して、蒸着管を450°C～950°Cに保持して一酸化けい素を凝縮し、凝縮熱をすみやか

に除去することにより、蒸着管と蒸着物質との熱膨張係数の差である厚み以上に達した蒸着物質の剥離作用が起ることを利用して、凝縮面を連続的に露出状態に

保持し薄板状の均質な一酸化けい素を調節可能な厚さで連続的に製造しうることを特徴とする薄片状一酸化けい素の製造法。

